

PCT

世界知的所有権条約

国



特許協力条約に基

<p>(51) 国際特許分類 6 C03B 8/02, 19/12, 37/016</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 96/04210  (43) 国際公開日 1996年2月15日 (15.02.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01289 (22) 国際出願日 1994年8月4日(04. 08. 94)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.)(JP/JP) 〒160 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 武井康一 (TAKEI, Kouichi)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市松代3-4-3 日立松代ハウス302号 Ibaraki, (JP) 町井洋一 (MACHII, Youichi)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市松代3-4-3 日立松代ハウス403号 Ibaraki, (JP) 嶋崎俊勝 (SHIMAZAKI, Toshikatsu)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市松代3-4-3 日立松代ハウスB-307号 Ibaraki, (JP) 寺崎裕樹 (TERASAKI, Hiroki)(JP/JP) 伴野秀邦 (BANNO, Hidekuni)(JP/JP) 高根信明 (TAKANE, Nobuaki)(JP/JP) 〒305 茨城県つくば市花畑1-15-18 日立化成紫峰寮 Ibaraki, (JP) 本田 裕 (HONNDA, Yutaka)(JP/JP) 〒300 茨城県土浦市乙戸南1-17-8 Ibaraki, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 富田和子, 外 (TOMITA, Kazuko et al.) 〒220 神奈川県横浜市西区北幸2丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING SILICA GLASS</p>		
<p>(54) 発明の名称 シリカガラスの製造法</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing silica glass wherein cracking is prevented from occurring in the gel drying step. The process comprises preparing a sol by hydrolyzing a partial polycondensate of an alkoxysilane in the presence of a solvent, an organic high-molecular compound and a basic catalyst, converting the sol into a gel, drying the gel, and firing the dried gel, wherein a salt is added in an amount of at least <math>1 \times 10^{-4}</math> mol to 100 g of the partial polycondensate in the step of preparing a sol.</p>		

(57) 要約

ゲルの乾燥過程での割れの発生を抑制するシリカガラスの製造法を提供する。

アルコキシシランの部分重縮合物を、溶媒、有機高分子化合物、塩基触媒の存在下で加水分解してゾルとし、更にゲル化し、乾燥して乾燥ゲルとし、焼成してガラスとするシリカガラスの製造法に於て、アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トジゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	モラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン			VN	ヴェトナム

-1-

## 明 細 書

## シリカガラスの製造法

## 技術分野

本発明は、光学用、半導体用、電子工業用、理化学用等に使用されるシリカガラスの製造法に関する。

## 背景技術

シリカガラスは耐熱性、耐蝕性および光学的特性に優れていることから、半導体製造に欠かせない重要な材料であり、さらには光ファイバやIC製造用フォトマスク基板、TFT基板などに使用され、その用途はますます拡大している。

高純度シリカガラスの低価格での合成を可能とするゾル-ゲル法が注目されている。その概要を簡単に述べる。

一般式  $S_i(O R)_4$  (R:アルキル基) で表わされるアルコキシシランに水(アルカリまたは酸でpHを調整してもよい)を加え、加水分解し、シリカヒドロゾル(本発明では、ゾルという)とする。この時、アルコキシシランと水が均一になるよう、一般には適当な溶媒が添加される。このゾルを静置、昇温等によりゲル化させる。その後、ゲル中の液相(アルコキシシランの加水分解で生成したアルコール、添加した溶媒、水等)を蒸発、乾燥することによ

-2-

り、シリカ乾燥ゲル（本発明では、乾燥ゲルという）とする。この乾燥ゲルを適当な雰囲気中で焼成することによりシリカガラスを得る。

上記のゾルーゲル法によるシリカガラスの製造法における問題点として、ゲルの乾燥過程での割れが挙げられる。この割れを防止する方法として、アルコキシシラン原料としてアルコキシシランの部分重縮合物を使用する（特開昭61-270225号公報）、アルコキシシランの加水分解の際の触媒としてコリンを使用する（特開昭62-265128号公報）、ゾル調製時に有機高分子化合物を添加する（特開昭62-265130号公報）、アルコキシシランの部分重縮合物の重縮合物組成を最適化する（特開平3-247515号公報）、溶媒として水よりも沸点が高く、表面張力の小さな溶媒を使用する（特開平2-14835号公報）等の方法が提案されている。

しかし、これら提案された手法を用いても、乾燥ゲルの形状が大型になるとゲルの乾燥過程でしばしば割れが発生し、乾燥ゲルの形状が大型になればなるほど歩留まりが急激に低下する。

#### 発明の開示

本発明は、乾燥ゲルの割れの発生を抑制するシリカガラスの製造法を提供するものである。

本発明は、アルコキシシランの部分重縮合物を、溶媒、

-3-

有機高分子化合物、塩基触媒の存在下で加水分解してゾルとし、更にゲル化し、乾燥して乾燥ゲルとし、焼成してガラスとするシリカガラスの製造法に於て、アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させることを特徴とするものである。

本発明者は、このようなゾル作製過程でゾル中に生成する塩の濃度に注目して検討を進めた結果、アルコキシシランの部分重縮合物を、溶媒、有機高分子化合物、塩基触媒の存在下で加水分解してゾルとし、更にゲル化し、乾燥して乾燥ゲルとし、焼成してガラスとするシリカガラスの製造法に於て、アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させることにより、乾燥過程でのゲルの割れが大きく抑制されることを確認した。

塩濃度がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル未満の場合、ゲルが高かさ密度化し、乾燥過程で多数の割れ、クラックが発生する。

塩濃度の上限については、塩濃度の増加と共にゾルのゲル化が短時間で起こるようになり作業性が低下する、また多量の塩が存在すると乾燥過程で大きな固まりとしてゲル内に析出し、得られるシリカガラスの泡欠陥の原因となるなどの理由から、アルコキシシランの部分重縮合物 100

-4-

g に対して  $100 \times 10^{-4}$  モル以下が好ましく、ゾル中の塩濃度は、 $2 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$  モルが更に好ましい。

本発明に於て、塩とは原料であるアルコキシシランに由来する珪酸塩は除外される。塩の種類については特に制限はないが、塩を構成する陰イオンが硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素イオンである時、低塩濃度で良好な結果が得られる。塩はシリカガラスには残留させないようにする。焼成段階で揮発させるか、焼成前等適当な段階で洗浄等で除去させる。

アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させるようにする方法、すなわち加水分解ゾル中の塩濃度がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上となるように調整する方法としては、以下に説明するように種々の方法がある。

(1) アルコキシシランの部分重縮合物は、前述のように触媒として使用される酸の一部が最終製品中に残留する。原料として、アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上の酸成分を含有するアルコキシシランの部分重縮合物を使用することにより、アルコキシシランの部分重縮合物中に残留する酸成分と塩基触媒との反応によりゾル中に、アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上の塩が生成するように

することができる。

このアルコキシシランの部分重縮合物中に残留する酸成分は、適当な塩基（例えば、コリンのメタノール溶液）による滴定によって測定されるもので、その存在形態（遊離酸の状態であるか、シリコンとの化合物の状態であるか等）は問題とはならず、ゾル調製過程で添加される塩基触媒と反応して塩を生成するものであれば良い。

アルコキシシランの部分重縮合物中の酸成分濃度の上限については、酸濃度の増加と共にゾルのゲル化が短時間で起こるようになり作業性が低下する、残留酸成分濃度のアルコキシシランの部分重縮合物は長期間保存する場合大気中の湿気及び水分が混入すると経時安定性が低くなり更にはゲル化する等の理由から、アルコキシシラン部分重縮合物 100 g に対して  $20 \times 10^{-4}$  モル以下が好ましい。残留酸成分濃度は、アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $2 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$  モルが特に好ましい。

塩濃度の調整は、このようにアルコキシシランの部分重縮合物中の残留酸成分濃度を要求される値以上にすることによって実現可能であるが、残留酸成分濃度を大きくすると、アルコキシシランの部分重縮合物の経時安定性が悪くなり好ましくない場合がある。従って、残留酸成分濃度が低いアルコキシシランの部分重縮合物を使用して、ゾル中の塩濃度を乾燥過程での割れが発生しない範囲まで増加させる手法が必要となる。この様な方法として次の(2)～

-6-

(4) に示す方法がある。

(2) 加水分解ゾル中の塩濃度がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上となるような調整を、塩、特に硝酸塩、塩酸塩を添加することにより行うことができる。

塩としては、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリンなどの塩基の少なくとも一種と、硝酸、塩酸などの酸の少なくとも一種を反応させて得られる塩が好適に用いられる。

添加する塩の量については、特に制限はないが、乾燥過程でのゲルの割れを防止するためには、ゾル中に塩がアルコキシシランの部分重縮合物 1.00 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上必要であるので、アルコキシシランの部分重縮合物中に残留する酸成分と塩基触媒との中和反応で生成する塩と、添加する塩の総和がこの濃度以上になるように決定すればよい。

原料としてアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上の酸成分を含有するアルコキシシランの部分重縮合物を使用する場合でも、塩の添加を併用して最適の塩濃度となるようにすることができる。

塩濃度は、高くなるとゾルのゲル化に要する時間が短くなり、作業性が低下する、またゲルの焼成ガラス化過程で



-7-

急激な塩飛散による割れを引き起こしたり更に得られるガラス中の泡欠陥の原因となる場合があるので、ゾル中の塩の総濃度はアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $100 \times 10^{-4}$  モル以下にすることが好ましい。アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $2 \times 10^{-4}$  ~  $20 \times 10^{-4}$  モルが更に好ましい。

これらの塩の添加方法は、アルコキシシラン、溶媒、有機高分子化合物、塩基触媒の混合溶液に添加する、これらの混合溶液に滴下する水中に添加する等いずれの方法も採用できる。

(3) 加水分解ゾル中の塩濃度がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上となるような調整を、酸を添加し、塩基触媒との中和反応によって塩を生成させることにより行うことができる。

酸としては、硝酸または塩酸の少なくとも一種が好ましい。

酸の添加量については、特に制限はないが、乾燥過程でのゲルの割れを防止するためには、ゾル中に塩がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g 当たり  $1 \times 10^{-4}$  モル以上必要であるので、添加する硝酸または塩酸等の酸の量は、アルコキシシランの部分重縮合物中に残留する酸成分と塩基触媒との中和反応で生成する塩と、添加された酸と塩基触媒との中和反応で生成する塩との総和がこの濃度以上になるように決定すればよい。

原料としてアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上の酸成分を含有するアルコキシシランの部分重縮合物を使用する場合でも、酸の添加を併用し塩基触媒との中和反応によって塩を生成させて、最適の塩濃度となるようにすることができる。

塩濃度は、高くなるとゾルのゲル化に要する時間が短くなり、作業性が低下する、またゲルの焼成ガラス化過程で急激な塩飛散による割れを引き起こしたり更に得られるガラス中の泡欠陥の原因となる場合があるので、ゾル中の塩の総濃度はアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $100 \times 10^{-4}$  モル以下にすることが好ましい。アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $2 \times 10^{-4}$  ~  $20 \times 10^{-4}$  モルが更に好ましい。

酸の添加方法については、特に制限はないが、アルコキシシランの部分重縮合物、溶媒、有機高分子化合物、塩基触媒の混合溶液に添加する、これらの混合溶液に滴下する水に添加するなどいずれの方法でも採用できる。

(4) 加水分解ゾル中の塩濃度がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上となるような調整を、塩基性条件下で分解して酸を放出する成分を添加し、放出された酸と塩基触媒との中和反応によって塩を生成させることにより行うことができる。

ゾル調製時に塩基性条件下で分解して酸を放出する成分としては、シリコンの硝酸エステル、シリコンの亜硝酸エ

ステル、シリコンの塩化物などの少なくとも一種が挙げられる。

塩基性条件下で分解して酸を放出する成分については特に制限はないが、塩基性条件下で加水分解して硝酸または亜硝酸等の酸を放出し、塩基触媒との中和反応によって塩を生成するものであればいずれも良好な結果が得られる。このようなものとしては例えば、硝酸トリメチルシラン、亜硝酸トリメチルシラン、硝酸トリエチルシラン、亜硝酸トリエチルシランなどの少なくとも一種が使用できる。

塩基性条件下で分解して酸を放出する成分の添加量については、特に制限はないが、乾燥過程でのゲルの割れを防止するためには、ゾル中に塩がアルコキシシランの部分重縮合物 100 g 当たり  $1 \times 10^{-4}$  モル以上必要であるので、添加する塩基性条件下で分解して酸を放出する成分の量は、アルコキシシランの部分重縮合物中に残留する酸成分と塩基触媒との中和反応で生成する塩と、塩基性条件下で分解して酸を放出する成分からの酸と塩基触媒との中和反応で生成する塩との総和がこの濃度以上になるように決定すればよい。

原料としてアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上の酸成分を含有するアルコキシシランの部分重縮合物を使用する場合でも、塩基性条件下で分解して酸を放出する成分の添加を併用して最適の塩濃度となるようにすることができる。

-10-

塩濃度は、高くなるとゾルのゲル化に要する時間が短くなり、作業性が低下する、またゲルの焼成ガラス化過程で急激な塩飛散による割れを引き起こしたり更に得られるガラス中の泡欠陥の原因となる場合があるので、ゾル中の塩の総濃度は $100 \times 10^{-4}$ モル以下にすることが好ましい。 $2 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ が更に好ましい。

この塩基性条件下で分解して酸を放出する成分の添加方法は、アルコキシシラン、溶媒、有機高分子化合物、塩基触媒の混合溶液に添加する、これらの混合溶液に滴下する水中に添加する等いずれの方法も採用できる。

上記説明した(1)～(4)の方法は適宜併用することができる。

アルコキシシランの部分重縮合物のアルコキシ基については、塩基触媒を用いた場合での加水分解のし易さ、価格などの観点から、メトキシ基が好ましい。すなわちアルコキシシランの部分重縮合物としては、ポリメトキシシランが好適である。

溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類の少なくとも一種が使用でき、またこれにN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、メトキシエタノール、エトキシエタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の高沸点・低表面張力溶媒を添加してもよい。

有機高分子化合物としては、ポリ酢酸ビニル、ポリエチ

レングリコール及びその誘導体、ヒドロキシプロピルセルロースなどの少なくとも一種が使用でき、特にポリ酢酸ビニルが好ましい。

塩基触媒としては、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、コリンなどの少なくとも一種が使用できるが、コリンが特に好ましい。

塩基触媒の添加量は特に制限はないが、添加した塩基触媒の内、シリコンアルコキシドの部分重縮合物中の酸成分、添加した酸、添加した塩基性条件下で分解して酸を放出する成分から放出された酸との反応による塩生成に消費されなかった部分（有効な塩基触媒）の濃度として、アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \sim 7 \times 10^{-4}$  モルが好ましい。

以上説明したようにアルコキシシランの部分重縮合物を、有機高分子化合物の存在下、塩基を触媒として加水分解してゾルとし、このゾルをゲル化、乾燥して乾燥ゲルを作製し、この乾燥ゲルを公知の方法、例えば空气中、更にヘリウム中で  $1200 \sim 1400$  °C に昇温して焼結することにより、シリカガラスを製造する。

本発明において、アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させ

-12-

ることにより、乾燥過程でのゲルの割れを大きく防止することができる原因については詳細は不明であるが、次のように推測している。

有機高分子化合物が共存するゾル中では、アルコキシシランの加水分解、重縮合で生成したシリカ粒子と有機高分子化合物が相互作用（水素結合など）をし、その結果として乾燥過程での割れの防止につながるゲルの低かさ密度化が生ずると考えられる。この相互作用にはシリカ粒子および有機高分子化合物の表面電位が影響を及ぼすと推測される。ゾル作製過程でゾル中に存在する微量の塩は、このシリカ粒子および有機高分子化合物の表面電位の低下を引き起こし、その結果としてシリカ粒子と有機高分子化合物との相互作用が強化、またシリカ-有機高分子化合物複合体同士の相互作用が強化され、ゲルの低かさ密度化が促進され、乾燥過程での割れの発生が抑制されるものと推測される。

このように本発明では、アルコキシシランの部分重縮合物を、溶媒、有機高分子化合物、塩基触媒の存在下で加水分解してゾルとし、更にゲル化し、乾燥して乾燥ゲルとし、焼成してガラスとするシリカガラスの製造法に於て、ゾル作製過程でゾル中に生成する塩の濃度に注目し、アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させるようにすることにより、乾燥

過程での割れの発生を制御することが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1～3、比較例 1～2

テトラメトキシシランをメタノールを溶媒とし、硝酸を触媒として水により部分加水分解、重縮合させ、溶媒を除去する工程の条件を変えることにより、コリンのメタノール溶液による滴定によって測定される残留酸成分の濃度がそれぞれテトラメトキシシランの部分重縮合物（ポリメトキシシロキサン）100gに対して

$1 \times 10^{-6}$ モル（比較例 1）

$5 \times 10^{-5}$ モル（比較例 2）

$1 \times 10^{-4}$ モル（実施例 1）

$2 \times 10^{-4}$ モル（実施例 2）

$6 \times 10^{-4}$ モル（実施例 3）

となるポリメトキシシロキサンを調製した。各ポリメトキシシロキサン2000gにメタノール1800g、ポリ酢酸ビニル（平均分子量1500）50g（固形分）を添加し、混合した。この混合溶液にコリンメタノール溶液（1M）を、ポリメトキシシロキサン中の残留酸の濃度よりもポリメトキシシロキサン100gあたり $3 \times 10^{-4}$ モル過剰になるように添加した。ついで、混合溶液の温度を15℃に保持し、水800gを攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に1時間混合し、ゾルを得た。これらのゾル中の塩

濃度はそれぞれポリメトキシシロキサン100gに対して $1 \times 10^{-6}$ モル（比較例1）、 $5 \times 10^{-5}$ モル（比較例2）、 $1 \times 10^{-4}$ モル（実施例1）、 $2 \times 10^{-4}$ モル（実施例2）、 $6 \times 10^{-4}$ モル（実施例3）となり、残留酸との中和反応に消費されなかった塩基（コリン）濃度（有効塩基濃度）はポリメトキシシロキサン100g当たり $3 \times 10^{-4}$ モルになる。得られたゾルをテフロンコーティングしたステンレス製容器（260mm角）に1000gずつ注入し、開口部をポリ塩化ビニルフィルムで密閉し、更にアルミ箔で密閉した。ゾルを入れた容器を40℃に加熱し、ゾルをゲル化した後、アルミ箔を除去し、30℃ついで60℃、そして120℃に昇温してゲル中の溶媒を除去し乾燥ゲルとした。各ポリメトキシシロキサン原料を用いて作製した乾燥ゲルの割れの状態を表1に示す。表1から明かなように、ゾル中の塩濃度が、ポリメトキシシロキサン100gに対して $1 \times 10^{-4}$ モル以上の場合、高い歩留まりで割れのない乾燥ゲルが作製できる。



表 1

実施例又は比較例	ポリメトキシシロキサン の 残留酸濃度	ゾル中の塩 濃度	有効塩基 濃度	乾燥ゲル歩留 (割れなし/全数)
比較例 1	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
比較例 2	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
実施例 1	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	0.75 (3/4)
実施例 2	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例 3	$6 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)

各濃度単位：モル/100gポリメトキシシロキサン

-16-

実施例 4 ~ 9、比較例 3 ~ 4

コリンのメタノール溶液による滴定で測定された残留酸の濃度が  $0.01 \times 10^{-4}$  モル / (ポリメトキシシロキサン 100 g) のポリメトキシシロキサン 2000 g にメタノールを 1800 g、ポリ酢酸ビニル (平均分子量 1500) 50 g (固形分) を添加し、混合した。この混合溶液に、ポリメトキシシロキサン中の残留酸に対して  $3 \times 10^{-4}$  モル / (ポリメトキシシロキサン 100 g) 過剰 (有効塩基濃度) になるようコリンメタノール溶液 (1 M) を添加し、更に塩化コリンをポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

0.49  $\times 10^{-4}$  モル (比較例 3)0.99  $\times 10^{-4}$  モル (実施例 4)1.99  $\times 10^{-4}$  モル (実施例 5)3.99  $\times 10^{-4}$  モル (実施例 6)

硝酸コリンをポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

0.49  $\times 10^{-4}$  モル (比較例 4)0.99  $\times 10^{-4}$  モル (実施例 7)1.99  $\times 10^{-4}$  モル (実施例 8)3.99  $\times 10^{-4}$  モル (実施例 9)

添加しよく混合した。ついで溶液温度を 15 °C に保ちながら水 800 g を滴下し、滴下終了後、更に 1 時間混合してゾルを調製した。得られたゾルを実施例 1 と同様にして容

-17-

器に注入、ゲル化、乾燥して乾燥ゲルを作製した。各条件で作製した乾燥ゲルでの割れの状態を表 2 に示す。表 2 から明かなように、塩化コリンあるいは硝酸コリンによって調整されたゾル中の塩濃度が、ポリメトキシシロキサン 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上で高い歩留まりで割れない乾燥ゲルが作製できる。

表 2

	添加物	ゾル中の塩 濃度	有効塩基 濃度	乾燥ゲル歩留 (割れなし/全数)
比較例3	塩化コリン	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
実施例4	塩化コリン	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例5	塩化コリン	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例6	塩化コリン	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
比較例4	硝酸コリン	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
実施例7	硝酸コリン	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	0.75 (3/4)
実施例8	硝酸コリン	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例9	硝酸コリン	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)

各濃度単位：モル/100gポリメトキシシロキサン

-19-

実施例 10 ~ 15、比較例 5 ~ 8

コリンメタノール溶液による滴定で測定された残留酸の濃度が  $0.01 \times 10^{-4}$  モル / (ポリメトキシシロキサン 100 g) のポリメトキシシロキサン 2000 g にメタノール 1800 g、ポリ酢酸ビニル (平均分子量 1500) 50 g (固形分) を加え混合した。この混合溶液に 1 N の硝酸水溶液をポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

$0.09 \times 10^{-4}$  モル (比較例 5)

$0.49 \times 10^{-4}$  モル (比較例 6)

$0.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 10)

$1.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 11)

$3.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 12)

1 N の塩酸をポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

$0.09 \times 10^{-4}$  モル (比較例 7)

$0.49 \times 10^{-4}$  モル (比較例 8)

$0.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 13)

$1.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 14)

$3.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 15)

を添加し、さらにポリメトキシシロキサン中の残留酸成分と添加する酸の和に対して  $3 \times 10^{-4}$  モル / (ポリメトキシシロキサン 100 g) 過剰 (有効塩基濃度) になるようコリンメタノール溶液 (1 M) を添加し、混合した。

-20-

得られた混合溶液の温度を15℃に保持し、攪拌しながら水800gを滴下し、滴下後更に1時間混合してゾルを調製した。以下、実施例1と同様にして容器に注入、ゲル化、乾燥して乾燥ゲルを作製した。各条件で作製した乾燥ゲルでの割れの状態を表3に示す。表3から明かなように、硝酸または塩酸によって調整されたゾル中の塩濃度が、ポリメトキシシロキサン100gに対して $1 \times 10^{-4}$ モル以上で高い歩留まりで割れない乾燥ゲルが作製できる。

表3

比較例又は実施例	添加物	ゾル中の塩濃度	有効塩基濃度	乾燥ゲル歩留 (割れなし/全数)
比較例5	硝酸	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
比較例6	硝酸	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (4/4)
実施例10	硝酸	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例11	硝酸	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例12	硝酸	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
比較例7	塩酸	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
比較例8	塩酸	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
実施例13	塩酸	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	0.75 (3/4)
実施例14	塩酸	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例15	塩酸	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)

各濃度単位：モル/100gポリメトキシシロキサン

-22-

実施例 16 ~ 25、比較例 9 ~ 12

等モルの硝酸銀、亜硝酸銀と塩化トリメチルシラン、塩化トリエチルシランをそれぞれ塩化メチレン溶液中で室温で反応させ、析出した塩化銀をフィルターで除去し、それぞれ硝酸トリメチルシラン、亜硝酸トリメチルシラン、硝酸トリエチルシラン、亜硝酸トリエチルシランの溶液を調製した。

コリンメタノール溶液による滴定で測定された残留酸成分の濃度が  $0.01 \times 10^{-4}$  モル / (ポリメトキシシロキサン 100 g) のポリメトキシシロキサン 2000 g にメタノール 1800 g、ポリ酢酸ビニル (平均分子量 1500) 50 g (固形分) を加え混合した。この混合溶液に硝酸トリメチルシランをポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

$0.09 \times 10^{-4}$  モル (比較例 9)

$0.49 \times 10^{-4}$  モル (比較例 10)

$0.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 16)

$1.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 17)

$3.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 18)

亜硝酸トリメチルシランをポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

$0.09 \times 10^{-4}$  モル (比較例 11)

$0.49 \times 10^{-4}$  モル (比較例 12)

$0.99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 19)



-23-

1.  $99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 20)

3.  $99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 21)

硝酸トリエチルシランをポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

1.  $99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 22)

3.  $99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 23)

亜硝酸トリエチルシランをポリメトキシシロキサン 100 g に対してそれぞれ

1.  $99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 24)

3.  $99 \times 10^{-4}$  モル (実施例 25)

を添加し、さらにポリメトキシシロキサン中の残留酸成分と添加するシリコンの硝酸または亜硝酸エステルの和に対して  $3 \times 10^{-4}$  モル / (ポリメトキシシロキサン 100 g) 過剰 (効塩基濃度) になるようコリンメタノール溶液 (1 M) を添加し、混合した。

得られた混合溶液の温度を  $15^\circ\text{C}$  に保持し、攪拌しながら水 800 g を滴下し、滴下後更に 1 時間混合してゾルを調製した。以下、実施例 1 と同様にして容器に注入、ゲル化、乾燥して乾燥ゲルを作製した。各条件で作製した乾燥ゲルでの割れの状態を表 4、表 5 に示す。表 4、表 5 から明かなように、シリコンの硝酸または亜硝酸エステルの添加によって調整されたゾル中の塩濃度が、ポリメトキシシロキサン 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上で高い歩留まりで割れない乾燥ゲルが作製できる。

表4

比較例又は実施例	添加物	ゾル中の塩濃度	有効塩基濃度	乾燥ゲル歩留 (割れなし/全数)
比較例9	硝酸トリメチルシラン	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
比較例10	硝酸トリメチルシラン	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (4/4)
実施例16	硝酸トリメチルシラン	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例17	硝酸トリメチルシラン	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
比較例18	硝酸トリメチルシラン	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
比較例11	亜硝酸トリメチルシラン	$1 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)
比較例12	亜硝酸トリメチルシラン	$5 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-4}$	0 (0/4)

各濃度単位:モル/100gポリメトキシシロキサン

表5

比較例又は実施例	添加物	ゾル中の塩濃度	有効塩基濃度	乾燥ゲル歩留 (割れなし/全数)
実施例19	亜硝酸トリメチルシラン	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	0.75 (3/4)
実施例20	亜硝酸トリメチルシラン	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例21	亜硝酸トリメチルシラン	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例22	硝酸トリエチルシラン	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例23	硝酸トリエチルシラン	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例24	硝酸トリエチルシラン	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)
実施例25	硝酸トリエチルシラン	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	1 (4/4)

各濃度単位:モル/100gポリメトキシシロキサン

-26-

本発明によれば、クラックや割れのないシリカガラスをゾルーゲル法により安定に作製することができ、ゾルーゲル法の利点であるシリカガラスのコスト低減が効果的に実現されるため、半導体または液晶製造用に使用される各種石英ガラス基板を安価にて供給可能となる。

また、作製できるガラスの大きさ、形状に基本的に制約はなく、板材ばかりでなく、棒、管いずれも作製可能であり、半導体製造用治具への適用も可能である。

-27-

## 請求の範囲

1. アルコキシシランの部分重縮合物を、溶媒、有機高分子化合物、および塩基触媒の存在下で加水分解してゾルとし、更にゲル化し、乾燥して乾燥ゲルとし、焼成してガラスとするシリカガラスの製造法に於て、アルコキシシランの部分重縮合物を加水分解してゾルとする段階で、塩を上記アルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $1 \times 10^{-4}$  モル以上存在させることを特徴とするシリカガラスの製造法。

2. 塩をアルコキシシランの部分重縮合物 100 g に対して  $2 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$  モル存在させる請求項 1 記載のシリカガラスの製造法。

3. 請求項 1 または 2 記載の方法で製造されたシリカガラス。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01289

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C03B8/02, C03B19/12, C03B37/016

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C03B8/02, C03B19/12, C03B37/016

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 1-215728 (Shinetsu Sekiei K.K.), August 29, 1989 (29. 08. 89), Line 19, lower left column to line 16, lower right column, page 3, (Family: none)	1-3
A	JP, A, 2-59446 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), February 28, 1990 (28. 02. 90), Line 17, lower right column, page 2 to line 13, upper left column, page 3, (Family: none)	1-2
A	JP, A, 62-265128 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), November 18, 1987 (18. 11. 87), Claim, (Family: none)	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art


"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
September 28, 1994 (28. 09. 94)Date of mailing of the international search report  
October 18, 1994 (18. 10. 94)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>6</sup> C03B8/02, C03B19/12, C03B37/016		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>6</sup> C03B8/02, C03B19/12, C03B37/016		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-215728 (信越石英株式会社), 29. 8月. 1989 (29. 08. 89), 第3頁左下欄第19行-同頁右下欄第16行 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, A, 2-59446 (日立化成工業株式会社), 28. 2月. 1990 (28. 02. 90), 第2頁右下欄第17行-第3頁左上欄第13行 (ファミリーなし)	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
28. 09. 94	18.10.94	
名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 G 9 2 6 0
日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	中村 泰三	
	電話番号 03-3581-1101 内線	3417

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 62-265128 (日立化成工業株式会社), 18.11月.1987(18.11.87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1